

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08217713 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 96**

(51) Int. Cl. **C07C 39/17**
C07C 37/20
C07C 37/74
C07C 37/84

(21) Application number: **07028205**

(22) Date of filing: **16 . 02 . 95**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAHASHI KATSUYUKI**
SUDA YASUHIRO
YAMADA MITSUAKI
YAGISHITA MAMORU

(54) **PRODUCTION OF BISPHENOLS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject method for producing a high-purity bisphenol in high yield, economically advantageous as an industrial production process due to efficient recovery of an unreacted phenol, not leaving an alcohol to inhibit polymerization in a polymerization process such as polyesterification, etc.

CONSTITUTION: A hydrocarbon-based solvent (an alkylbiphenyl, an alkyl-naphthalene, diphenylmethane,

diphenylethane or diphenyl ether) having a boiling point higher than that of a phenol used as a raw material and not containing an alcoholic OH group is added to a condensed reaction mixture of fluorenone and the phenol and an unreacted phenol is removed by distillation. The prepared distillation residue is dissolved in an organic solvent not containing the alcohol OH group (acetonitrile) under heating and cooled to precipitate a 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217713

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|---------------|--------|
| C 0 7 C 39/17 | | 9155-4H | C 0 7 C 39/17 | |
| 37/20 | | | 37/20 | |
| 37/74 | | | 37/74 | |
| 37/84 | | | 37/84 | |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-28205 | (71)出願人 | 000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)2月16日 | (72)発明者 | 高橋 克幸 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 須田 康裕 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 山田 光昭 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 三枝 英二 (外4名) 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 ビスフェノール類の製造方法

(57)【要約】

【構成】 フルオレノンとフェノール類との縮合反応混合物に原料として使用したフェノール類より沸点が高く且つアルコール性OH基を有しない炭化水素系溶剤（アルキルピフェニル、アルキルナフタレン、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、ジフェニルエーテル等）を添加し、蒸留により未反応のフェノール類を除去する。得られた蒸留残分に水溶性で且つアルコール性OH基を有しない有機溶媒（アセトニトリル等）を添加して加熱溶解させた後、冷却して9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン類を析出させる。

【効果】 未反応のフェノール類を効率よく回収することができるので、工業的な製造プロセスとして経済的に有利である。高収率で且つ純度良く、そして、ポリエステル化等の重合過程において重合を阻害するアルコールが残存しない製品を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の存在下でフルオレノンとフェノール類とを縮合反応させ、得られた反応混合物に原料として使用したフェノール類より沸点が高く且つアルコール性OH基を有しない炭化水素系溶剤を添加した後、蒸留により未反応のフェノール類を除去し、得られた蒸留残分にアルコール性OH基を有しない有機溶媒を添加して加熱溶解させた後、冷却して9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の結晶を析出させることを特徴とするビスフェノール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ビスフェノール類の製造方法に関し、詳しくは9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の製造方法に関する。9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、エポキシ樹脂、ポリエステル等の製造原料として有用な物質である。

【0002】

【従来の技術】 従来技術として、塩化水素-メルカプトプロピオン酸を触媒として用いたフルオレノンとフェノール類との縮合反応により、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を合成することが知られている[J. Appl. Polym. Sci., 27 (9), 3289, 1982]。また、上記反応方法を基に、縮合反応で得られた反応混合物中に残存する未反応フェノール類の少なくとも一部を残した状態で、反応混合物に低級脂肪酸アルコールを混合して均質溶液としたのち、水を添加して結晶を析出させる方法が知られている[特開平4-41450号公報]。

【0003】 この合成方法を工業的に経済的に実施するためには、低級脂肪酸アルコールを回収する必要がある。しかしながら、低級脂肪酸アルコールに水が混合されてしまうため、低級脂肪酸アルコールの回収工程が複雑になるといった問題点がある。また、本発明者が、低級脂肪酸アルコールとしてメタノールを用い、この方法を実際に行ったところ、結晶にメタノールが残存し、通常の乾燥方法、例えば70℃で、12時間、減圧乾燥を行ったにもかかわらず、メタノールを完全に除去することはできなかった。結晶を示差走査熱量計により分析したところ、162℃にメタノールの脱離によるピークが認められた。

【0004】 メタノールの沸点が約65℃であることから、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンがメタノールと付加物を形成し、メタノールを除去することが困難になっているものと考えられる。得られた9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンをHPLCで実際に測定したところ、見かけ上純度99.0%の値を得ることができたが、実際は数重量%のメタノールが含まれており、この値は真の純度を表していない

かった(後述の比較例1参照)。低級脂肪酸アルコールが残存する9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、ポリエステル化等の重合過程において低級脂肪酸アルコールにより重合が阻害される場合もあり、ポリマーの原料として必ずしも満足の行く品質のものとはいえない。

【0005】 芳香族ビスフェノール類の精製方法として、着色したビスフェノール類に脂肪酸ケトンを混合、溶解させ、不溶解分を分離したのち、得られたビスフェノール類を低級脂肪酸アルコールと芳香族炭化水素との混合溶媒を用いて再結晶する方法が知られている[特開平4-41451号公報]。しかしながら、この精製方法においても、低級脂肪酸アルコールを用いるため、前述の合成方法の場合と同様、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の結晶中に低級脂肪酸アルコールが残存し、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類のポリエステル化等の重合過程において重合を阻害するといった問題点がある。また、混合溶媒を使用するため、溶媒の回収工程が複雑となり、工業的に経済的に実施することが困難であるといった問題点がある。

【0006】 フルオレノンとフェノールとの反応終了後に反応混合物をポリアルキレングリコールと混合し、過剰のフェノールを留去し、蒸留残分をアセトニトリルと混合し、その際析出するアダクトを濾別し、そして減圧下に乾燥することにより、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを製造する方法も知られている[特開平6-145087号公報]。しかしながら、この精製方法は、高沸点溶剤としてポリアルキレングリコールを使用していることから、前述の合成方法の場合と同様、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの結晶中にOH基を持つポリアルキレングリコールが残存するため、前述と同様の問題点がある。なお、ここで高沸点溶剤として使用しているポリアルキレングリコールは本発明において溶剤として使用する炭化水素系溶剤とは別のものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、工業的な実施に好適であり、且つ、経済的に有利なビスフェノール類の製造方法、具体的には9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の製造方法を提供することにある。本発明の目的は、フルオレン及びフェノール類から9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを製造するにあたり、未反応フェノール類の回収が容易であり、ポリエステル化等の重合過程において重合を阻害する物質を実質的に含ませないように収率良く且つ純度良く9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を回収することができるビスフェノール類の製造方法を提供することにある。

50 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような課題を解決するため鋭意研究した結果、 β -メルカプトプロピオン酸及び塩酸ガス等の触媒の存在下でフルオレノンとフェノール類とを縮合反応させて得られる 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と未反応フェノール類を含む反応混合物から蒸留によりフェノール類を回収する際に、反応混合物に原料として使用したフェノール類より沸点が高く且つアルコール性OH基を有しない炭化水素系溶剤を添加して蒸留することにより、残存する未反応のフェノール類を効率よく回収することができ、また、その際得られる蒸留残分に特定の有機溶媒を添加し加熱溶解した後、冷却することにより 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を容易に回収することができることを見出して本発明を完成した。

【0009】本発明は、触媒の存在下でフルオレノンとフェノールとを縮合反応させ、得られた反応混合物に原料として使用したフェノール類より沸点が高く且つアルコール性OH基を有しない炭化水素系溶剤を添加した後、蒸留により未反応のフェノール類を除去し、得られた蒸留残分にアルコール性OH基を有しない有機溶媒を添加して加熱溶解させた後、冷却して 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の結晶を析出させることを特徴とするビスフェノール類の製造方法にある。

【0010】フルオレノンとフェノール類との縮合反応 本発明においては、まず、触媒の存在下でフルオレノンとフェノール類とを縮合反応させる。触媒としては、公知のものを使用することができる。例えば、 β -メルカプトプロピオン酸等のチオール類と塩酸ガス、金属塩化物と塩酸ガス等を触媒として使用することができる。原料として使用するフェノール類としては、フェノール、クレゾール等があり、フェノールを使用した場合、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが得られる。原料として使用するフェノール類の純度については、特に限定はないが、フェノール類のリサイクルの点から考えれば純度 95 重量%以上、好ましくは 99 重量%以上のものを使用するがよい。

【0011】通常、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を収率よく生成させる点より、フルオレノンに対して過剰のフェノール類(具体的には、フルオレノン 1 重量部当たり、2 重量部から 6 重量部)を用いるのがよい。反応終了後の反応混合物には反応生成物である 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類以外に、未反応のフルオレノン、未反応のフェノール類、触媒、副反応生成物等が含まれている。9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を回収するためには、反応混合物から未反応のフェノール類等を除去する必要がある。

【0012】未反応フェノール類の除去、回収

フルオレノンとフェノール類とから 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を製造する場合、通常、フルオレノンに対して過剰のフェノールを用いる。従って、これを工業的に実施する場合、経済的には未反応のフェノール類を回収することが好ましい。本発明においては、反応終了後に反応混合物から蒸留により未反応のフェノール類を除去し、回収する。蒸留は、未反応のフェノール類の回収方法として工業的に安価な方法である。

10 【0013】反応混合物の蒸留にあたり、反応混合物に原料として使用したフェノール類、即ち反応混合物に含有されているフェノール類より沸点が高く且つアルコール性OH基を有しない炭化水素系溶剤(以下「高沸点溶剤」とも言う)を添加する。反応混合物に高沸点溶剤を添加することにより、未反応フェノール類の除去にともなう反応混合物中での結晶の析出を防止しながら、未反応フェノール類を実質的に全量回収することができる。回収した未反応フェノール類はフルオレノンとの縮合反応の原料として使用することができる。高沸点溶剤としては、使用温度において液状であり、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を溶解させることができる化合物を使用することができる。具体的には、融点が 10℃以下、好ましくは 0℃以下の化合物を高沸点溶剤として使用することができる。

【0014】高沸点溶剤としては、例えば、炭素数が 1 から 6 のアルキル基を有するモノアルキルビフェニル、3, 4'-ジアルキルビフェニル、トリアルキルビフェニル、モノアルキルナフタレン、2, 7-ジアルキルナフタレン若しくはトリアルキルナフタレン、1, 1-ジフェニルエタン等の芳香族炭化水素、1-クロロナフタレン、p-イソプロピルアニリン、m-クロロアニリン、シアニ化ベンジル、N, N-ジメチル-m-フェニレンジアミン、N-メチルジフェニルアミン、2-デカロン、デカン酸エチル等のエステル類、トリデカン等の脂肪族炭化水素、p-メチルアセトフェノン、o-メチルベンゾフェノン、p-イソプロピルベンズアルデヒド等を挙げることができる。

【0015】仮に、高沸点溶剤を添加せずに、蒸留により未反応のフェノール類を除去しようすると、未反応フェノール類を半分程度除去した段階で 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が析出し始め、蒸留残分を反応釜から取り出せなくなるといった問題が発生する。この場合、蒸留後に蒸留残分に高沸点溶剤を加えても一旦結晶化した 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を溶解させることは簡単には不可能であり又は多大の時間を要するため工業的な実施においては大きな欠点となる。

【0016】高沸点溶剤の使用量は、原料に使用したフルオレノン 1 重量部当たり 0.1 重量部から 10 重量部、好ましくは 1 重量部から 5 重量部とするのが良い。

高沸点溶剤の使用量を少なくすると、反応混合物から未反応のフェノール類を蒸留により除去した後に、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が析出しやすくなり、また、多くすると後工程において有機溶媒を添加して再結晶を行って目的化合物を回収する際に目的化合物の収率が低下する傾向がある。

【0017】高沸点溶剤として、原料として使用したフェノール類より沸点が高い化合物を使用するのは、沸点が低い化合物では、蒸留により未反応のフェノール類を除去する際に、蒸留残分中に残存しないため9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の析出を抑制できないからである。高沸点溶剤としてアルコール性OH基を有しない化合物を使用するのは、アルコール性OH基を有する化合物、例えば、フェノキシエタノール等では、前述の通り、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と付加物を形成するため、製品である9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類から容易に除去することが困難となるからである。

【0018】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の回収

反応混合物に高沸点溶剤を加えて蒸留により未反応のフェノール類を除去すると高沸点溶剤とともに蒸留残分中に9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が残存する。蒸留残分から9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を回収する方法として、有機溶媒を用いた晶析法を採用する。具体的には、蒸留残分に有機溶媒を加えて加熱攪拌し、均質な溶液とした後、冷却する。

【0019】有機溶媒としては、アルコール性OH基を有しない化合物を使用する。例えば、アセトン等のケトン類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素、アセトニトリル等を有機溶媒として使用することができる。アルコール性OH基を有しない有機溶媒であれば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と付加物を形成するおそれがない。

【0020】有機溶媒の使用量は、有機溶媒の種類にもよるが、原料フルオレノン1重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部とするのがよい。加熱温度は、反応混合物が均質な溶液となる温度であればよく、例えば、有機溶媒の還流温度でもよい。均質な溶液とした後、必要により不溶解物があれば分離し、冷却することにより結晶を析出させる。冷却温度は結晶の回収ができる温度であれば特に限定はなく、常温程度でも差し支えない。析出した結晶を濾過等により固液分離することにより9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を結晶として回収する。

【0021】高沸点溶剤及び有機溶媒の回収

未反応フェノール類を蒸留により回収する際に添加した高沸点溶剤は、未反応フェノール類を除去した後の反応混合物(蒸留残分)から特定の有機溶媒を用いて9, 9-

-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を結晶化させて、濾過により回収する際に、得られる濾液中に、結晶化に使用した有機溶媒とともに回収される。高沸点溶剤及び有機溶媒は、この濾液を蒸留することにより、多くの場合、留出分として有機溶媒を、残分として高沸点溶剤を工業的に有効なリサイクル方法として回収することができる。この際、減圧の精密蒸留を行うことにより、高沸点溶剤をより高度に精製回収することができる。

10 【0022】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類の精製

このようにして得られた9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を更に精製する場合の精製方法としては、溶媒として、アルコール性OH基がなく且つ9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を適度に溶解することのできる溶媒、例えばアセトニトリルを用いる再結晶が有効である。再結晶に使用する溶媒の使用量は、溶媒の種類等にもよるが、通常、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類1重量部に対して、0.5~10重量部、好ましくは2~8重量部とするのがよい。

【0023】再結晶に用いる有機溶媒としては、アルコール性OH基を有しないものを使用する。例えば、アセトン等のケトン類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等及びこれらの混合物を有機溶媒として使用することができる。アルコール性OH基を有しない有機溶媒であれば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と付加物を形成するおそれがない。

【0024】再結晶の具体的な操作方法・条件については特に限定はないが、得られた9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類にアセトニトリル等の溶媒を加え、加温して溶解させた後、攪拌しながら冷却し、結晶を析出させ、次いで、得られた固形物を濾過し、乾燥させるのがよい。濾過等での固液分離では不十分で結晶の純度が上がらない場合、結晶を前述のような溶媒で洗浄すれば、さらに純度を上げることができる。本発明においては、このような精製方法を用いることにより、高収率で、アルコールの残存しない99%以上の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を得ることができる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、フルオレノンとフェノール類との縮合反応混合物に高沸点溶剤を添加することにより、未反応のフェノール類を蒸留により効率よく回収することができるので、工業的な製造プロセスとして経済的に有利である。本発明によれば、高収率で且つ純度良く、そして、ポリエステル化等の重合過程において重合を阻害するアルコールが残存しないように9, 9-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類を経済的に製造することができる。

【0026】

【実施例】

実施例 1

攪拌器、冷却器、温度計及び塩化水素ガス導入管を備えた 1 L のガラス容器に 99.9 wt % のフルオレノン 100 g とフェノール 400 g 及び β -メルカプトプロピオン酸 3 g を仕込み、50℃で加熱攪拌し、フルオレノン完全に溶解させた。塩化水素ガスを 1 L/分 で吹き込むことにより反応を開始し、反応温度を 50℃から 55℃に保ち、4 時間反応を継続した。反応終了後、窒素ガスを 1 L/分 で 30 分間吹き込み、反応器内に残留する塩化水素ガスを追い出した。

【0027】次に、得られた反応混合物に、高沸点溶剤として 200 g のジイソプロピルピフェニルを投入した後、減圧下 (50 mmHg) でフェノールを除去、回収した。なお、初留分として 15.0 g を除去し、その後、フェノール留分を 283.9 g 回収した。フェノール除去終了後、75℃まで冷却した蒸留残分に 200 g のアセトニトリルを加えて、加熱攪拌して溶解させた後、10℃まで冷却を行い固形分を析出させ、濾過によりその固形分を取り出した。

【0028】得られた粗 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 96.7 重量%であり、収量は 183.9 g であった。更に、得られた粗結晶に 500 g のアセトニトリルを加えて、再結晶を行い、70℃で、12 時間、減圧乾燥を行った。得られた精製 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 99.3 重量%であり、収量は 156.4 g であった。

【0029】

【表 1】

使用した高沸点溶剤の組成

| 化 合 物 名 | 重量% |
|--------------------|-------|
| 3, 3'-ジイソプロピルピフェニル | 28.21 |
| 3, 4'-ジイソプロピルピフェニル | 35.82 |
| 3, 5'-ジイソプロピルピフェニル | 10.28 |
| 4, 4'-ジイソプロピルピフェニル | 8.81 |
| その他のジイソプロピルピフェニル | 10.72 |
| その他 | 6.16 |
| 合 計 | 100 |

【0030】実施例 2

250 g のモノイソプロピルピフェニルを高沸点溶剤として使用した以外は実施例 1 と同様の方法で行った。蒸留により得られた初留分は 14.8 g、フェノール留分は 285.1 g であった。得られた粗 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 96.5 重量%であり、収量は 181.1 g であった。更に実施例 1 と同様に再結晶して減圧乾燥を行った。得られた精製

9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 99.2 重量%であり、収量は 155.5 g であった。

【0031】

【表 2】

使用した高沸点溶剤の組成

| 化 合 物 名 | 重量% |
|-----------------|-------|
| 3-イソプロピルピフェニル | 47.25 |
| 4-イソプロピルピフェニル | 50.72 |
| その他のイソプロピルピフェニル | 1.54 |
| その他 | 0.49 |
| 合 計 | 100 |

【0032】実施例 3

250 g のジイソプロピルナフタレンを高沸点溶剤として使用した以外は実施例 1 と同様の方法で行った。蒸留により得られた初留分は 16.9 g、フェノール留分は 270.5 g であった。得られた粗 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 97.1 重量%であり、収量は 188.2 g であった。更に実施例 1 と同様に再結晶して減圧乾燥を行った。得られた高純度の 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 99.6 重量%であり、収量は 157.2 g であった。

【0033】

【表 3】

使用した高沸点溶剤の組成

| 化 合 物 名 | 重量% |
|-------------------|-------|
| 2, 7-ジイソプロピルナフタレン | 84.19 |
| 2, 6-ジイソプロピルナフタレン | 12.22 |
| その他 | 0 |
| 合 計 | 100 |

【0034】実施例 4

250 g の 1-メチルナフタレンを高沸点溶剤として使用した以外は実施例 1 と同様の方法で行った。蒸留により得られた初留分は 28.9 g、粗フェノール留分は 268.9 g であった。得られた粗 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 97.3 重量%であり、収量は 179.1 g であった。更に実施例 1 と同様に再結晶して減圧乾燥を行った。得られた精製 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は 99.2 重量%であり、収量は 158.6 g であった。

【0035】

【表 4】

使用した高沸点溶剤の組成

| 化 合 物 名 | 重 量 % |
|------------|-------|
| 1-メチルナフタレン | 98.65 |
| 2-メチルナフタレン | 1.35 |
| その他 | 0 |
| 合 計 | 100 |

【0036】実施例5

250gの1,1-ジフェニルエタンを高沸点溶剤として使用した以外は実施例1と同様の方法で行った。蒸留により得られた初留分は26.8g、粗フェノール留分は270.1gであった。得られた粗9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は96.5重量%であり、収量は185.7gであった。更に実施例1と同様に再結晶して減圧乾燥を行った。得られた精製9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は99.3重量%であり、収量は148.2gであった。

【0037】

【表5】

使用した高沸点溶剤の組成

| 化 合 物 名 | 重 量 % |
|-----------|-------|
| ジフェニルエーテル | 99.65 |
| その他 | 0.35 |
| 合 計 | 100 |

【0038】実施例6

反応方法は実施例1と同様の方法を用いて行った。但し、原料(フェノール)としては、実施例1で回収したフェノール283.9gに新しいフェノール117.1gを加えたものを使用した。また、高沸点溶剤としては、実施例1において回収した「蒸留残分に200gのアセトニトリルを加えて、固形分を析出させ、濾過によりその固形分を取り出した濾液を蒸留した釜残」のうち200gを使用した。実施例1におけるフェノール蒸留回収後に添加するアセトニトリルも前述の濾液からの回収蒸留で得られたアセトニトリル159gに新しいアセトニトリル41gを加えたものを使用した。

【0039】蒸留により得られた初留分は18.5g、

* フェノール留分は275.1gであった。得られた粗9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は96.3重量%であり、収量は198.1gであった。更に実施例1と同様に再結晶して減圧乾燥を行った。得られた精製9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は99.4重量%であり、収量は175.5gであった。

【0040】実施例7

実施例1で得られた精製9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンに500gのアセトニトリルを加えて、更に再結晶して減圧乾燥を行った。得られた精製9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は99.9重量%であり、収量は125.5gであった。

【0041】比較例1

実施例1と同様に反応を行なった後、反応器を70mmHgに減圧し、130~140℃で、得られた反応混合物から過剰の未反応フェノールを200g留去し、蒸留残分を50℃まで冷却し、メタノール100gを加えて、50℃で1時間攪拌し均質な溶液とした。次いで、この溶液に純水400gを30分かけて加え結晶を析出させ、濾過を行って分離した。得られた粗9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度は96.3重量%であり、収量は180.4gであった。

【0042】得られた固形分を1000gのトルエンを用いて再結晶させ、濾過を行って分離し、70℃で12時間、減圧乾燥した。乾燥後に得られた精製9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの純度はHPLCでは99.0重量%、収量は142.2gであった。得られた精製9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを熱天秤(Tg)及びガスクロマトグラフィーを用いて測定するとメタノールの含有が見られた。

【0043】

*

フロントページの続き

(72)発明者 柳下 守

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内